

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-146763

(43)Date of publication of application : 21.05.2003

(51)Int.Cl.

C04B 35/584

B01D 39/00

B01D 39/20

C04B 35/591

C04B 38/06

(21)Application number : 2002-236495

(71)Applicant : CORNING INC

(22)Date of filing : 14.08.2002

(72)Inventor : KISHIYOO PURUSHIYOTSUTAMU
GADOKARI

(30)Priority

Priority number : 2001 315766 Priority date : 29.08.2001 Priority country : US

(54) METHOD OF MANUFACTURING SILICON NITRIDE-SILICON CARBIDE COMPOSITE FILTER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make the microstructure of a porous silicon nitride-silicon carbide body uniform so as to prevent it from being broken when it is used, in a method of forming the porous silicon nitride-silicon carbide body.

SOLUTION: A method of forming the porous silicon nitride-silicon carbide body comprises forming a plasticizable batch mixture comprising powdered silicon metal, a silicon-containing source selected from the group consisting of silicon carbide, silicon nitride and mixtures thereof, a water soluble crosslinking thermosetting resin having a viscosity of about 50 to 300 centipoise and a water soluble thermoplastic temporary binder, shaping the plasticizable batch mixture into a green body, drying the green body and firing the green body in nitrogen at a temperature of 1,400 to 1,600° C for a time sufficient to obtain a silicon nitride-silicon carbide structure.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-146763
(P2003-146763A)

(43) 公開日 平成15年5月21日 (2003.5.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-コ-ト (参考)
C 0 4 B 35/584		B 0 1 D 39/00	B 4 D 0 1 9
B 0 1 D 39/00		39/20	D 4 G 0 0 1
39/20		C 0 4 B 38/06	E
C 0 4 B 35/591			F
38/06		35/58	1 0 2 F

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-236495(P2002-236495)	(71) 出願人	397068274 コーニング インコーポレイテッド アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14831 コーニング リヴァーフロント プラザ 1
(22) 出願日	平成14年8月14日 (2002.8.14)	(72) 発明者	キショー ブルショクタム ガドカリ アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14814 ビッグ フラッツ オーチャード ドラ イヴ 15
(31) 優先権主張番号	6 0 / 3 1 5 , 7 6 6	(74) 代理人	100073184 弁理士 柳田 征史 (外1名)
(32) 優先日	平成13年8月29日 (2001.8.29)		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化ケイ素-炭化ケイ素複合体フィルタの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 多孔質の窒化ケイ素-炭化ケイ素体を形成する方法において、その中の微小構造を均一にし、使用中に破損しないものとする。

【解決手段】 粉末金属ケイ素と、炭化ケイ素、窒化ケイ素およびそれらの混合物からなる群より選択されたケイ素含有供給源と、約50-300センチボアズの粘度を有する水溶性の架橋性熱硬化性樹脂と、水溶性の熱可塑性一時的結合剤とを含む可塑化可能なバッチ混合物を調製する。この可塑化可能なバッチ混合物を成形して、未焼成体を形成する。未焼成体を乾燥させ、窒化ケイ素-炭化ケイ素構造を得るのに十分な時間に亘り1400℃から1600℃の温度で窒素中において未焼成体を焼成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 多孔質の窒化ケイ素-炭化ケイ素体を形成する方法であって、

- (a) (1) 粉末金属ケイ素、
- (2) 炭化ケイ素、窒化ケイ素およびそれらの混合物からなる群より選択されたケイ素含有供給源、
- (3) 約50-300センチポアズの粘度を有する水溶性の架橋性熱硬化性樹脂、および
- (4) 水溶性の熱可塑性一時的結合剤、を含む可塑化可能なバッチ混合物を調製し；
- (b) 該可塑化可能なバッチ混合物を成形して、未焼成体を形成し；
- (c) 該未焼成体を乾燥させ；
- (d) 窒化ケイ素-炭化ケイ素構造を得るのに十分な時間に亘り1400°Cから1600°Cの温度で窒素中において該未焼成体を焼成する；各工程を含むことを特徴とする方法。

【請求項2】 前記混合物が細孔形成体をさらに含むことを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 前記細孔形成体が、黒鉛およびポリエチレンビーズからなる群より選択されることを特徴とする請求項2記載の方法。

【請求項4】 前記混合物が、

- (1) 20-50重量%の粉末金属ケイ素；
- (2) 10-35重量%の粉末窒化ケイ素；
- (3) 5-30重量%の水溶性の架橋性熱硬化性樹脂；および
- (4) 5-10重量%の水溶性一時的結合剤；を含むことを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項5】 前記混合物は、10-25重量%の粉末炭化ケイ素をさらに含むことを特徴とする請求項4記載の方法。

【請求項6】 前記熱硬化性樹脂がフェノール樹脂であることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項7】 前記成形工程が、ハニカム未焼成体を形成するためにハニカム押出ダイに通す押出しを含むことを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項8】 前記水溶性の熱硬化性一時的結合剤がメチルセルロースであることを特徴とする請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ディーゼルエンジンの排ガスからディーゼル煤粒子を除去するのに有用な窒化ケイ素結合炭化ケイ素ハニカム体を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ディーゼル排ガス流のフィルタには、高い耐熱衝撃性、過酷な環境における化学的および機械的耐久性、並びに良好な濾過効率の組合せが必要とされ

る。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】窒化ケイ素結合炭化ケイ素は、耐火性の優れた材料であることが知られており、したがって、ディーゼル微粒子フィルタのような、ディーゼル排ガスを処理するための用途に適しているであろう。一般に、そのような複合材料を形成する方法は、粉末炭化ケイ素および粉末窒化ケイ素の混合物から未焼成体を形成することによるものであり、この未焼成体はその後焼結される。このプロセスの欠点は、最終製品に不均一な微小構造があることである。ディーゼル濾過用途において、そのような不均一な微小構造は、局所的な応力を内部に持つことがあり、このために、使用中に熱分解が起こり、破損するかもしれない。

【0004】したがって、ディーゼル排気流濾過用途のための窒化ケイ素-炭化ケイ素複合材料を製造するプロセスが明らかに必要とされており、それゆえ、そのようなプロセスを提供することが本発明の目的である。

【0005】

【課題を解決するための手段】したがって、本発明は、ディーゼル排気流濾過用の窒化ケイ素-炭化ケイ素ハニカム構造を形成するための可塑化可能な原料バッチ混合物であって、以下の成分：(1)粉末金属ケイ素；(2)炭化ケイ素、窒化ケイ素およびそれらの混合物からなる群より選択されるケイ素含有源；(3)約50-300センチポアズ(c p)の粘度を有する水溶性架橋性熱硬化性樹脂；および(4)水溶性熱可塑性一時的結合剤を含むバッチ混合物に関する。このバッチ混合物は、必要に応じて、ポリエチレンビーズのような、黒鉛または熱可塑性細孔形成充填剤いずれかから構成される細孔形成充填剤を含んでも差し支えない。

【0006】本発明はさらに、以下の各工程を含む：

- (1)選択された原料を互いに混合して、前述した可塑化可能な原料バッチを調製する工程；(2)このバッチ混合物を成形して、成形未焼成体を形成する工程、好ましくは、押出しを行ってハニカム構造体を形成する工程；(3)この未焼成体を乾燥させ、硬化させる工程；(4)この未焼成体を多孔質窒化ケイ素-炭化ケイ素焼成体に転化させるのに十分な温度、好ましくは、約1400-1600°Cの温度で未焼成体を窒素中で焼成する工程。

【0007】本発明は、良好な機械的強度、均一な細孔構造および特にディーゼル微粒子濾過用途に望ましい特性を有する窒化ケイ素-炭化ケイ素ハニカム体を製造する方法に関する。

【0008】窒化ケイ素-炭化ケイ素ハニカム構造を調製するのに使用される押出可能なバッチ混合物は、粉末金属ケイ素と、炭化ケイ素、窒化ケイ素およびそれらの混合物から選択されるケイ素含有供給源と、熱硬化性樹脂とを含む。

【0009】都合よくは、前記バッチは、(a)約20-50重

量%、好ましくは、約35重量%の粉末金属ケイ素；(b) 約10-35重量%、好ましくは、約15-30重量%の粉末窒化ケイ素；および(c)約10-25重量%の粉末炭化ケイ素を含むことができる。金属ケイ素は、約10から20マイクロメートル、好ましくは、約15マイクロメートルの小さな平均粒径を示すべきである。窒化ケイ素粉末の平均粒径は、約5から40マイクロメートル、好ましくは、約10マイクロメートルであるべきである。炭化ケイ素粉末の平均粒径は、約5から20マイクロメートルであるべきである。

【0010】ケイ素粉末は、結晶質ケイ素粉末からなることが好ましい。その後の成形プロセスにおいて非晶質金属ケイ素粉末を使用することにより、一般に反応が行われる水性系が生じ、以下に論じられる熱硬化性樹脂のバッチ成分のための好ましい溶媒として用いられる水とケイ素との間に発泡が生じる。この発泡は、壁の均一性、多孔度および微小構造が調節された構造を形成することが特に難しくなるので、すなわち、濾過用途にとって望ましい狭い細孔径分布を示すセラミック体を形成するのが難しくなるので、ハニカム、または同様なタイプの濾過構造を形成する場合に、特に望ましくない。

【0011】前記原料バッチは、熱硬化性樹脂、特に、水溶性の架橋性熱硬化性樹脂を約5-30重量%含有する。許容される水溶性の架橋性熱硬化性樹脂としては、コードGPS10034 RESI-SETで市販されているGeorgia Pacificから得られるフェノールレゾール液体樹脂のような、フェノール樹脂が挙げられる。

【0012】粘度は、原料バッチに用いられる熱硬化性樹脂の重要な性質である。樹脂系は、水溶性であることに加え、約50-300センチポアズ(cP)の粘度を有さなければならないことが分かった。これらの低レベルの粘度のために、可塑性化されたバッチ混合物を、様々な形状、特に、ハニカムに押し出すことができる。より高い粘度の熱硬化性樹脂を使用すると、その樹脂の粘度を減少させるように水を加えることにより、望ましくない壁割れ特性を避ける試みにもかかわらず、壁割れを示す傾向があるハニカムのような押出構造が得られる。理論により拘束することを意図するものではないが、この挙動の理由は以下のとおりであると考えられる。フェノール樹脂は、酸または塩基触媒の存在下で、水溶液中のフェノールおよびホルムアルデヒドの反応により生成される。反応が進行するにつれ、オリゴマーが形成され、樹脂が沈殿し始める。反応が長く続けば続くほど、オリゴマーの分子量が大きくなる。分子量のより大きいオリゴマーは、反応部位が少なく、水溶性が低い。したがって、樹脂の粘度は、オリゴマーの反応性および水溶性を示す。粘度が一旦高くなったら、樹脂は、水から完全に沈殿する。所定のプロセスに関して、フェノール樹脂の粘度は、樹脂の成分との反応性、希釈され、硬化の際に強力な構造を形成する能力、並びに炭化傾向を決定する

ので、非常に重要である。充填剤を有するフェノール樹脂含有ハニカム構造が好ましくは押し出されるこの特別な場合、50-300cPの間の樹脂粘度を有することが必要である。バッチ混合物中に液体の熱硬化性樹脂を使用する利点の1つは、最初にケイ素粉末と混ぜて、最終的に均一で緊密に混合された構造を形成することである。

【0013】約5-10重量%の水溶性の熱可塑性一時的結合剤を前記混合物に加えて、良好な押出体を得る。許容される一時的結合剤の例としては、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、およびそれらの組合せが挙げられる。セルロースエーテルおよび/またはその誘導体の好ましい供給源は、ダウケミカル社からのMethocel A4M、F4M、およびF240Mである。Methocel A4Mは、50-55°Cのゲル温度および5000g/cm²のゲル強度(65°Cで2%溶液に基づく)を有するメチルセルロース結合剤である。Methocel F4MおよびF240Mは、ヒドロキシプロピルメチルセルロースである。

【0014】必要に応じて、前記バッチは、焼成後にどのような炭素残留物も残さない細孔形成充填剤、特に、有機充填剤を20重量%までの量で含んでもよい。適切な細孔形成充填剤としては、黒鉛または熱可塑性細孔形成充填剤のいずれかを含む。細孔径および多孔量は、濾過用途に使用するハニカム構造を形成する場合に制御しなければならない重要な特性である。例えば、ディーゼル微粒子濾過のような用途に関しては、所望の細孔径は、3-30マイクロメートルの範囲に及ぶ。黒鉛細孔形成充填剤がバッチ混合物中に用いられる場合には、黒鉛粒子の平均粒径および重量パーセントが、壁中の最終多孔度を決定する。黒鉛充填剤は、後に記載するハニカム構造の硬化、炭化または反応性焼成/焼結中に決して影響を受けないことに留意すべきである。任意の形成されたままの構造は、黒鉛を燃やし切り、多孔を後に残す後焼結工程が必要となる。例えば、ハニカムに800°C辺りでの空気を焼成を行って、黒鉛を燃やし切ることができる。一方で、熱可塑性細孔形成充填剤を使用すると、この充填剤は、必要とされる多孔度を残しながら、炭素残留物をわずかしかまたは全く残さずに、後の記載する炭化の最中に窒素中で燃え切る。後焼成燃え切り工程を必要としない。

【0015】前記混合は、好ましくは、三段階で行われる。第一段階では、窒化ケイ素および炭化ケイ素の供給源が、必要な量の水溶性樹脂と混合される。バッチ調製の第二段階すなわち湿潤段階は、樹脂混合物および残りの粉末粒子、すなわち、結合剤および必要に応じての細孔形成体を一緒に加え、乾式混合し、その後、必要量の溶媒を加えて、湿潤バッチを調製する各工程を含む。この混合および溶媒添加は、標準的なミキサ、例えば、リトルフォード(Littleford)ミキサ中で行われる。溶媒、一般的に水が、バッチを可塑性するのに必要とされる量よりも少ない量で加えられる。一般に、水は、5-25重量

%に及ぶ量で、超過分として加えられる。7-15重量%に及ぶレベルが好ましい。溶媒としての水に関して、水は、結合剤および粉末粒子を水和させる。この段階で、粉末粒子は被覆され、分散される。

【0016】好ましい実施の形態において、可塑化は第三段階で行われる。この段階において、第二段階からの湿潤混合物は、バッチが可塑化される任意の適切なミキサ（例えば、リトルフォード）中で剪断される。言い換えれば、例えば、押出または成形により、未焼成体に形成できる緊密な混合物を調製するために、適切な既知の様式で粉末成分と一緒に攪拌される。

【0017】可塑化後に、得られた固練りの均一な押出可能なバッチ混合物は、押出し、射出成形、スリップキャスト、遠心鑄造、加圧鑄造、乾式成形等のような任意の既知の従来のセラミック成形プロセスにより未焼成体に成形される。ディーゼル微粒子濾過用途に使用するのに適した薄壁ハニカム基体の調製には、ダイを通す押出しが好ましい。

【0018】一旦バッチ混合物が可塑化され、その後、例えば、ハニカム構造に成形されたら、形成されたままの構造は、例えば、熱風加熱、マイクロ波加熱、および誘電加熱等の、当業者に知られた様々な従来の技法の内の一つにより乾燥され、硬化される。好ましくは、未焼成ハニカム構造は、90から150°Cまでの温度で1時間に亘り乾燥され、硬化される。

【0019】次いで、未焼成構造は、1400-1600°Cの間の温度で窒素中において焼成されて、樹脂を炭化させ、細孔形成充填剤を除去する。未焼成構造は、窒化ケイ素-炭化ケイ素多孔質ハニカムへの転化を完了するように十分な期間に亘り焼成すべきである。焼成工程は、従来のバッチ式炉、または成形体が所望の温度で指示された滞留時間を提供するような速度で炉の高温区域に通過させられる連続炉中で行うことができる。

【0020】

【実施例】以下、実施例を参照して、本発明をより詳しく説明する。

【0021】実施例1

以下の原料を含有する可塑化可能な原料バッチ混合物を、13重量%の水の超過分と一緒に混合し、混練した：

【表1】

成分	重量パーセント
粉末結晶質ケイ素	36.5
フェノールレゾール液体樹脂	17.6
炭化ケイ素粉末	15.0
窒化ケイ素粉末	15.0
ポリエチレンビーズ	8.0
メチルセルロース結合剤	7.0
(ミシガン州、ミッドランド所在の ダウケミカル社、Methocel A4M)	
SAN滑剤	1.0
(オハイオ州、シンシナティ所在の プロクター・アンド・ギャンブル社)	100.0

次いで、混練した混合物を200 c p s i (約31セル/cm²)のダイを通して押し出して、2.5 cmの直径および0.015インチ(約0.375 cm)の厚さの壁を有するハニカム構造を得た。成形されたハニカム未焼成構造を乾燥させ、次いで、1時間に亘り1550°Cで窒素中において焼成し、その後、室温まで冷ました。

【0022】得られたハニカム構造は、窒化ケイ素および炭化ケイ素からなる微小構造、平方インチ当たり2700ポンド(約18.9×10⁶ Pa)の破壊係数、56%の多孔度および3.5マイクロメートルの細孔径を有した。

【0023】実施例2

以下の原料を含有する可塑化可能な原料バッチ混合物を、13重量%の水の超過分と一緒に混合し、混練した：

【表2】

成分	重量パーセント
粉末結晶質ケイ素	36.5
フェノールレゾール液体樹脂	17.5
窒化ケイ素粉末	30.0
ポリエチレンビーズ	8.0
メチルセルロース結合剤	7.0
(ミシガン州、ミッドランド所在の ダウケミカル社、Methocel A4M)	
SAN滑剤	1.0
(オハイオ州、シンシナティ所在の プロクター・アンド・ギャンブル社)	100.0

4時間に亘り1450°Cで行った焼成を除いて、実施例1と同じプロセスを行って、窒化ケイ素-炭化ケイ素ハニカム構造を形成した。実施例1のように、形成されたままの構造は、ディーゼル微粒子濾過用途に適した良好な強度および微小構造特性を示した。特に、この構造は、平方インチ当たり2900ポンド(約20.3×10⁶ Pa)の破壊係数、および59%の多孔度を示した。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C 04 B 38/06

識別記号

F I

C 04 B 35/58

ターマード(参考)

1 0 2 V

Fターム(参考) 4D019 AA01 BA05 BB06 BD01 CA01
CB06
4G001 BA22 BA32 BA60 BA62 BA78
BB22 BB32 BC17 BC26 BC47
BC48 BC52 BC54 BD04 BD15
BD37 BE31 BE33 BE34